

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-268114
(43)Date of publication of application : 17.10.1995

(51)Int.Cl. C08J 5/22
C08J 5/22
B01J 47/12
// C08L 53:02

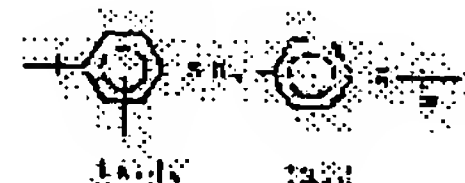
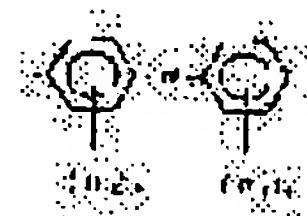
(21)Application number : 06-061644 (71)Applicant : ASAHI GLASS CO LTD
(22)Date of filing : 30.03.1994 (72)Inventor : HIGUCHI YOSHIKI
TERADA ICHIRO
KOMATSU TAKESHI
MIYAKE HARUHISA

(54) METHOD FOR LAMINATING ION EXCHANGE MEMBRANE

(57)Abstract:

PURPOSE: To simply produce a laminated ion exchange membrane excellent in adhesiveness, permselectivity and durability by pressing and bonding an anion and a cation exchange membranes swelled with water or a hydrophilic liquid under heated conditions.

CONSTITUTION: The method for laminating ion exchange membranes is to swell either or both of the exchange membranes with water, a hydrophilic liquid or a vapor thereof, then press and bond both the exchange membranes under heated conditions in forming a laminated ion exchange membrane comprising a cation and an anion exchange membranes. An anion exchange membrane prepared by introducing one anion exchange group selected from primary to tertiary amino groups and quaternary ammonium salts into a polymer containing aromatic rings in the main chain as a base material is used as the anion exchange membrane. The polymer containing the aromatic rings in the main chain is an aromatic polymer having a recurring unit expressed by the formula X-Ar-Y [X and Y each is O or S; Ar is expressed by formula I, II or III; R1 to R5 each is a 1-8C hydrocarbon; (a) is 0-3; [(b)+(c)] is 0-7; [(d)+(e)] is 0-5; R6 and R7 each is H, etc.] or an aromatic block copolymer expressed by formula IV [Z is O, etc.; R8 to R11 each is a 1-8C hydrocarbon; (m)/(n) is 0.1-100].



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 22.02.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3423765

[Date of registration] 25.04.2003

[Number of appeal against examiner's decision]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-268114

(43)公開日 平成7年(1995)10月17日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 5/22	1 0 1			
	1 0 4			
B 0 1 J 47/12		B		
// C 0 8 L 53:02				

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 12 頁)

(21)出願番号 特願平6-61644

(22)出願日 平成6年(1994)3月30日

(71)出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(72)発明者 樋口 義明

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(72)発明者 寺田 一郎

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(72)発明者 小松 健

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(74)代理人 弁理士 福村 直樹

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 イオン交換膜の積層方法

(57)【要約】

【構成】 陽イオン交換膜および陰イオン交換膜を有してなる積層イオン交換膜を形成するに際し、前記イオン交換膜の一方または両方を水もしくは親水性液体またはそれらの蒸気で膨潤させた後に、陽イオン交換膜と陰イオン交換膜とを加熱下で押圧することにより接着することを特徴とするイオン交換膜の積層方法である。

【効果】 本発明によると、別個に調製した陽イオン交換樹脂と陰イオン交換樹脂とを積層するに際し、簡単で、かつ接着性に優れたイオン交換膜の積層方法を提供し、選択透過性および耐久性に優れた積層イオン交換膜を簡単な操作により得ることができるイオン交換膜の積層方法を提供することができる。

1

2

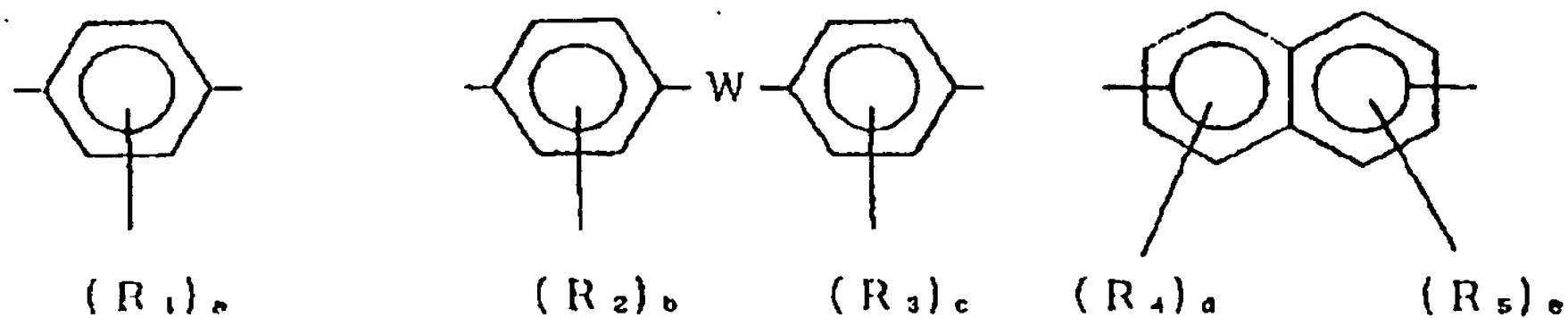
【特許請求の範囲】

【請求項1】 陽イオン交換膜および陰イオン交換膜を有してなる積層イオン交換膜を形成するに際し、陽イオン交換膜および陰イオン交換膜のいずれか一方または両方を水もしくは親水性液体またはそれらの蒸気で膨潤させた後に、陽イオン交換膜と陰イオン交換膜とを加熱下で加圧することにより積層することを特徴とするイオン交換膜の積層方法。



(ただし、式中の X および Y それぞれは、 $-O-$ または $-S-$ を示し、また互いに同一であっても相違していても良い。

Ar は



ただし、W は単結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、および $\begin{array}{c} R_6 \\ | \\ -C- \\ | \\ R_7 \end{array}$ のいずれかを示す。

$R_1 \sim R_6$ それぞれは、炭素数 1～8 の炭化水素基であり、互いに同一であっても相違していても良い。 a は 0～3 のいずれかを示し、 $b+c$ は 0～7 を示し、 $d+e$ は 0～5 を示す。 R_6 および R_7 それぞれは、水素原子または炭素数 1～6 の炭化水素基を示し、互いに同一であっても相違していても良い。)

で示される少なくとも一の繰り返し単位を有する芳香族系重合体である前記請求項 2 に記載のイオン交換膜の積層方法。

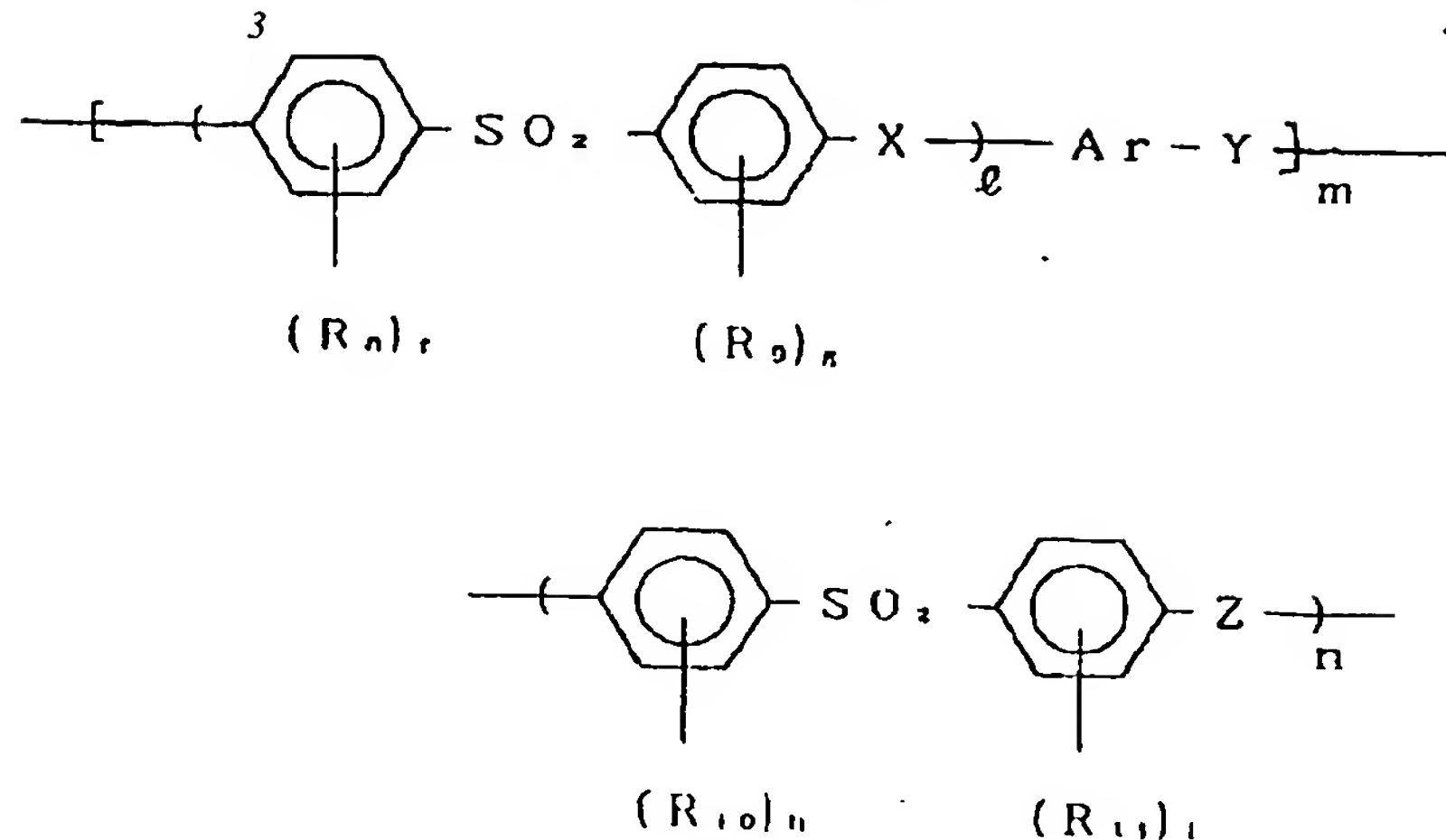
*【請求項2】 前記陰イオン交換膜は、主鎖に芳香環を含有する重合体を母体とし、1～3 級アミノ基および 4 級アンモニウム塩よりなる群から選択される少なくとも一種の陰イオン交換基が導入されてなる前記請求項 1～3 のいずれかに記載のイオン交換膜の積層方法。

【請求項3】 前記主鎖に芳香環を含有する重合体が、一般式 (化 1)

【化 1】

【請求項4】 前記主鎖に芳香環を含有する重合体が、一般式 (化 2)

【化 2】



(ただし、式中、X、Y、Arそれぞれは前記式(化1)におけるのと同じである。Zは、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、または $-\text{S}-$ を示す。

$\text{R}_n \sim \text{R}_{11}$ それぞれは、炭素数1~8の炭化水素基であり、互いに同一であっても相違していても良い。 m/n は0.1~100を示す。)

で示される芳香族系ブロック共重合体である前記請求項2に記載のイオン交換膜の積層方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、イオン交換膜の積層方法に関し、詳しくは陽イオン交換膜と陰イオン交換膜とを簡単な操作により接着性良く積層することでき、同符号イオン間の優れた選択透過性を有する積層イオン交換膜を容易に製造することができるイオン交換膜の積層方法に関する。

【0002】

【従来の技術と発明が解決しようとする課題】イオン交換膜を利用して同符号イオン同士を分離する技術は、主として海水濃縮による製塩における技術として、すなわち多価イオンが同時に濃縮されることによるスケールの発生を防止し、目的成分である塩化ナトリウムを高効率で得る技術として開発された。この目的に向けられたイオン交換膜として、例えば、特公昭47-3801号、特公昭47-3802号、特公昭51-1272号、特公昭53-43909号、特公昭54-17713号等の各公報に、諸種のイオン交換膜が提案されている。

【0003】また、特公平4-100521号公報には一価の陽イオン同士の選択透過性を有するイオン交換膜が示されている。

【0004】従来、これらの同符号イオン同士の選択性を有するイオン交換膜は、主として陽イオン交換膜上に陰イオン交換体層を形成することにより製造されていた。

【0005】このような製造方法として、例えば、スチレンージビニルベンゼン共重合体をスルホン化して得ら

れる陽イオン交換膜上に、陰イオン交換性を有するポリエチレンイミン等の陰イオン交換体層を形成する方法、およびスチレンージビニルベンゼン共重合体をスルホン化して得られる陽イオン交換膜上に、第4級アンモニウム塩基と3個以上のビニルベンジル基を有するビニル化合物の陰イオン交換性重合体層(陰イオン交換体層とも称する。)を形成方法などが知られている。

【0006】この場合において、陽イオン交換膜上に陰イオン交換体層を形成する具体的な操作は次の通りである。すなわち、スチレンージビニルベンゼン共重合体をスルホン化して得られる陽イオン交換膜に陰イオン交換性を有するポリエチレンイミンの層を形成する場合には、所定の濃度および所定のpHに維持されたポリエチレンイミンの水溶液中に前記陽イオン交換膜を一定時間浸漬する。一方、スチレンージビニルベンゼン共重合体をスルホン化して得られる陽イオン交換膜上に第4級アンモニウム塩基類と3個以上のビニルベンジル基を有するビニル化合物の陰イオン交換性重合体層を形成する場合には、所定の濃度に維持された前記第4級アンモニウム塩基類と前記ビニル化合物とを有する、一定温度に維持された水溶液中に、前記陽イオン交換膜を一定時間かけて浸漬する。その後に得られる膜を、さらに過硫酸カリウムおよび亜硫酸ナトリウムの水溶液中に窒素雰囲気下で浸漬し、その後に水洗することにより陽イオン交換膜上に陰イオン交換体層を形成することができる。

【0007】しかしながら、上述のような陽イオン交換膜を陰イオン交換体層を形成し得る溶液に浸漬する方法によると、溶液の濃度や温度、浸漬時間、浸漬の状態等の浸漬条件を厳密に管理する必要があり、また、形成されるイオン交換体層における固定イオン濃度や単位重量

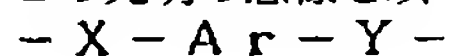
あたりの交換容量が、要求される範囲内になるように上記浸漬条件を設定することは容易ではなかった。さらに、操作自体が複雑で手間がかかるという問題を有していた。

【0008】この発明は上記事情に鑑みなされたものであり、この発明の目的は、簡単な操作により陽イオン交換膜と陰イオン交換膜とを積層することができるイオン交換膜の積層方法を提供することにある。本発明の他の目的は、イオン交換膜間の接着性に優れるとともに、優れた同符号イオン間の選択透過性を有する積層イオン交換膜を得ることができるイオン交換膜の積層方法を提供することを目的とする。

【0009】

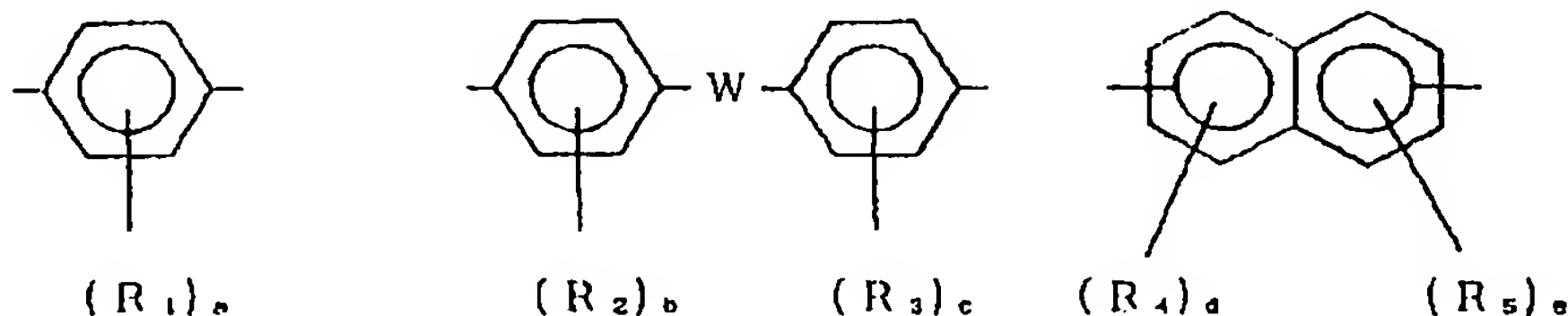
【前記課題を解決するための手段】前記課題を解決するためのこの発明は、陽イオン交換膜および陰イオン交換膜を積層してなる積層イオン交換膜を製造するに当たり、陽イオン交換膜および陰イオン交換膜のいずれか一方あるいは両方を水または親水性液体に浸漬し、あるいは水または親水性液体の蒸気で処理することにより、陽イオン交換膜および陰イオン交換膜のいずれか両方を膨潤させ、膨潤したイオン交換膜同士を、膨潤した陽イオン交換膜と膨潤していない陰イオン交換膜とを、あるいは膨潤した陰イオン交換膜と膨潤していない陽イオン交換膜とを、加熱加圧積層することを基本的原理とするものである。

【0010】この発明の態様を以下に列挙する。



(ただし、式中のXおよびYそれぞれは、 $-O-$ または $-S-$ を示し、また互いに同一であっても相違していても良い。

Arは



ただし、Wは単結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、および $\begin{array}{c} R_6 \\ | \\ -C- \\ | \\ R_7 \end{array}$ のいずれかを示す。

$R_1 \sim R_5$ それぞれは、炭素数1～8の炭化水素基であり、互いに同一であっても相違していても良い。 a は0～3のいずれかを示し、 $b+c$ は0～7を示し、 $d+e$ は0～5を示す。 R_6 および R_7 それぞれは、水素原子または炭素数1～6の炭化水素基を示し、互いに同一であっても相違していても良い。)

【0011】この発明の第1の態様は、陽イオン交換膜および陰イオン交換膜を有してなる積層イオン交換膜を形成するに際し、陽イオン交換膜および陰イオン交換膜のいずれか一方または両方を水もしくは親水性液体またはそれらの蒸気で膨潤させた後に、陽イオン交換膜と陰イオン交換膜とを加熱下で加圧することにより積層することを特徴とするイオン交換膜の積層方法であり、この発明の第2の態様は、前記第1の態様において、前記陽イオン交換膜が、スチレンまたはその誘導体とジビニルベンゼンまたはその誘導体との共重合体を母体とし、強酸性陽イオン交換基を有する膜であるイオン交換膜の積層方法であり、この発明の第3の態様は、前記第1の態様において、陽イオン交換膜がスチレン-ジビニルベンゼン共重合体のスルホン化物を含有してなる膜であるイオン交換膜の積層方法であり、この発明の第4の態様は、前記第1～3のいずれかの態様において、前記陰イオン交換膜は、主鎖に芳香環を含有する重合体を母体とし、1～3級アミノ基および4級アンモニウム塩よりなる群から選択される少なくとも一種の陰イオン交換基が導入されてなるイオン交換膜の積層方法であり、この発明の第5の態様は、前記第1～3のいずれかの態様において、前記主鎖に芳香環を含有する重合体が、一般式

(化1)

【0012】

【化1】

7

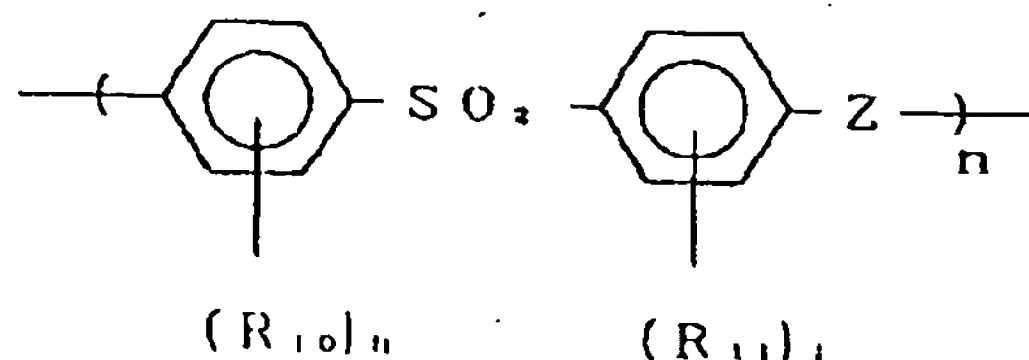
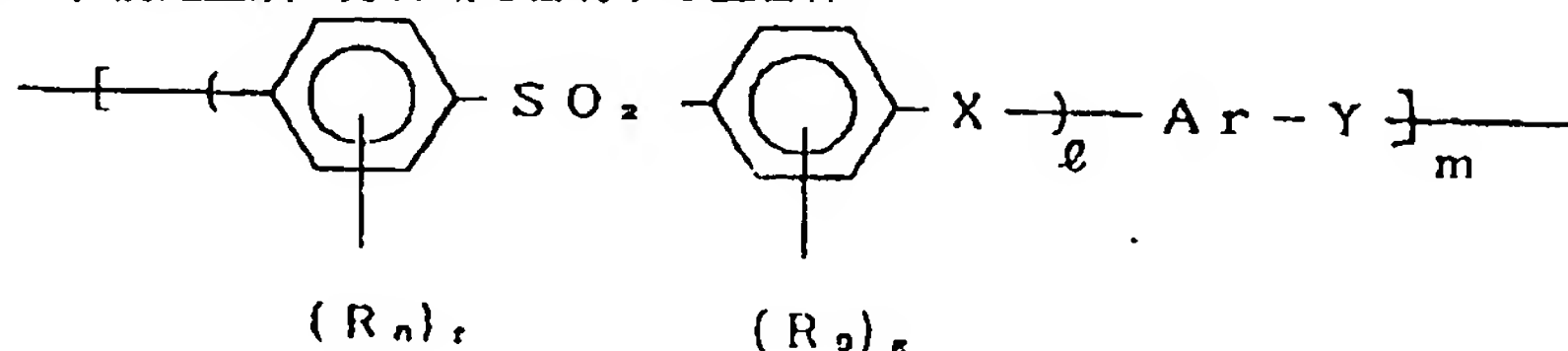
8

【0013】で示される少なくとも一の繰返し単位を有する芳香族系重合体であるイオン交換膜の積層方法であり、この発明の第6の態様は、前記第1～3のいずれかの態様において、前記主鎖に芳香環を含有する重合体*

*が、一般式(化2)

【0014】

【化2】



(ただし、式中、X、Y、Arそれぞれは前記式(化1)におけるのと同じである。Zは、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、または $-\text{S}-$ を示す。

R_n～R₁₁それぞれは、炭素数1～8の炭化水素基であり、互いに同一であっても相違していても良い。m/nは0.1～100を示す。)

【0015】で示される芳香族系ブロック共重合体であるイオン交換膜の積層方法であり、この発明の第7の態様は、前記第1～6のいずれかの態様において、前記陰イオン交換膜はそのイオン交換容量が0.5～3.5ミリ当量/g乾燥樹脂であるイオン交換膜の積層方法であり、この発明の第8の態様は、前記第1、第4～7のいずれかの態様において、前記陽イオン交換膜が、スルホン化ポリスルホン、スルホン化ポリエーテルスルホン、スルホン化ポリアリールエーテルスルホン、スルホン化ポリフェニレンオキサイド、およびスルホン化ポリエーテルイミドよりなる群から選択される陽イオン交換膜であるイオン交換膜の積層方法であり、この発明の第9の態様は、前記第1、第4～7のいずれかの態様において、塩化ビニル樹脂製またはポリオレフィン樹脂の織布または不織布を、調製されたスチレンージビニルベンゼンモノマーシロップに浸漬させた後に、放射線や熱により重合させ、得られた重合体をスルホン化することにより得られる陽イオン交換膜であるイオン交換膜の積層方法であり、この発明の第10の態様は、前記第1、第4～7のいずれかの態様において、塩化ビニル樹脂製またはポリプロピレン樹脂製の織布を、調製されたスチレンージビニルベンゼンモノマーシロップに浸漬させた後に、放射線や熱により重合させ、得られた重合体をスルホン化することにより得られる陽イオン交換膜であるイオン交換膜の積層方法であり、この発明の第11の態様は、前記第1～10のいずれかの態様において、前記陽

イオン交換膜の厚みが10～500μmである前記イオン交換膜の積層方法であり、この発明の第12の態様は、前記第1～10のいずれかの態様において、前記陽イオン交換膜の厚みが50～300μmである前記イオン交換膜の積層方法であり、この発明の第13の態様は、前記第1～10のいずれかの態様において、前記陽イオン交換膜の厚みが100～150μmである前記イオン交換膜の積層方法であり、この発明の第14の態様は、前記第6の態様において、前記芳香族系ブロック共重合体が、ポリフェニレンオキシド/ポリエーテルスルホンブロック共重合体、ポリフェニレンスルフィド/ポリエーテルスルホンブロック共重合体、ポリアリールエーテルスルホン/ポリエーテルスルホンブロック共重合体、ポリアリールエーテルアリレート/ポリアクリレートブロック共重合体、およびポリアリールエーテルスルホン/ポリチオエーテルスルホンブロック共重合体のいずれかである前記イオン交換膜の積層方法であり、この発明の第15の態様は、前記第1～14の態様において、陰イオン交換膜の厚みが0.05～100μmであるイオン交換膜の積層方法であり、この発明の第16の態様は、前記第1～14の態様において、陰イオン交換膜の厚みが0.1～20μmであるイオン交換膜の積層方法であり、この発明の第17の態様は、前記第1～14の態様において、陰イオン交換膜の厚みが1～5μmである前記イオン交換膜の積層方法であり、この発明の第18の態様は、前記第1～14の態様におい

て、陽イオン交換膜のフィルムと陰イオン交換膜のフィルムとのいずれか一方またはその両方を水または水蒸気で、平均膨潤度が10%以上になるまで膨潤させ、その後陽イオン交換膜と陰イオン交換膜とを重ね合わせ、50~190℃の加熱下で、1~400 kg/cm²の圧力を1秒~30分間かけて一体化するイオン交換膜の積層方法であり、この発明の第19の態様は、芳香族ポリスルホン-ポリチオエーテルスルホン共重合体の4級アミノ化ポリマーからなる陰イオン交換体薄膜層と、ジビニルベンゼンとアルキルアクリレートとスチレンとニトリルゴムと可塑剤と重合開始剤とを含有するモノマーシロップ液を合成樹脂製の織布に含浸重合させ、次いでスルホン化することにより得られる陽イオン交換膜を水で膨潤させてなる膨潤陽イオン交換膜とを、加熱加圧積層することを特徴とするイオン交換膜の積層方法である。

【0016】以下、この発明について詳細に説明する。

【0017】この発明における陽イオン交換膜としては、海水濃縮や電解質溶液の濃縮または脱塩に使用されている炭化水素系陽イオン交換膜や、水電解や燃料電池に使用されているパーフルオロスルホン酸重合体からなる陽イオン交換膜を挙げることができる。

【0018】具体的には、スルホン化ポリスルホン、スルホン化ポリエーテルスルホン、スルホン化ポリアリールエーテルスルホン、スルホン化ポリフェニレンオキサイド、スルホン化ポリエーテルイミド等からなる陽イオン交換膜を挙げることができるが、これら陽イオン交換膜の中でも入手が容易なこと、耐久性に優れること、低電気抵抗であること、積層される陰イオン交換膜との接着性に優れることなどの利点を有することから、好ましくはスチレンまたはその誘導体とジビニルベンゼンまたはその誘導体との共重合体を母体とし、スルホン酸基などの強酸性陽イオン交換基を有する陽イオン交換膜が使用される。このような陽イオン交換膜の中でも、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体を母体とし、スルホン酸基を有する陽イオン交換膜が、調製が容易で安価であり、特に耐久性に優れ、低抵抗であることから特に好ましい。

【0019】この発明における陽イオン交換膜としては、均一型および不均一型のいずれでも良く、また必要に応じて補強体を有していても良い。

【0020】前記補強体としては織布、編布、不織布等の多孔性基材を挙げることができる。この補強体は、陽イオン交換膜に埋め込んでそれ自体が補強された陽イオン交換膜として使用することができ、また、補強体と陽イオン交換膜とを積層して使用することもできる。

【0021】好ましい陽イオン交換膜は、塩化ビニル樹脂製またはポリオレフィン樹脂たとえばポリプロピレン樹脂製の織布もしくは不織布または窒素雰囲気下に放射線により照射処理した織布もしくは不織布を、調製されたスチレン-ジビニルベンゼンモノマーシロップに浸漬させた後に、放射線や熱により重合させ、得られた重合体をスルホン化することにより得られる陽イオン交換膜である。

【0022】この発明における陽イオン交換膜の厚みは、膜としての強度を保つために必要な厚みである限り特に制限がないのであるが、通常10~500 μmであり、好ましくは50~300 μmであり、特に好ましくは100~150 μmである。陽イオン交換膜の厚みが10 μm未満であると、膜強度が不十分になり、陰イオン交換膜との積層一体化処理に困難を生じることがある。陽イオン交換膜の厚みが100~150 μmであると、特に膜強度が十分に高く、また膜抵抗も低くなるという利点がある。

【0023】この発明における陰イオン交換膜としては、実質的に芳香環を有し、かつ陰イオン交換基が導入された重合体をベースポリマーとして使用する限り特に制限がなく、実質的に芳香環と連結基とを有し、かつ陰イオン交換基が導入されてなる重合体が好ましい。

【0024】前記陰イオン交換膜としては、たとえばスチレンとクロロメチルスチレンとジビニルベンゼンとの共重合体と1~3級アミンとの反応生成物、ビニルピリジン系重合体（例えばポリ-4-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン-ジビニルベンゼン共重合体）、ポリエチレンイミン架橋体、エポキシ樹脂のポリアミン架橋体、ビニルアニリン系重合体、ビニルイミダゾール系重合体の他に、臭素化ポリフェニレンオキサイド、クロロメチル化ポリエーテルイミド、クロロメチル化ポリエーテルケトン、クロロメチル化ポリエーテルスルホン、クロロメチル化ポリスルホン等のエンジニアリングプラスチックをベースポリマーとし、その芳香環中に、1~3級アミノ基および4級アンモニウム塩基よりなる群から選択される少なくとも一種のイオン交換基が導入されてなる重合体を挙げることができる。

【0025】上記の他に好ましい前記陰イオン交換膜としては、機械的性質、耐熱性、耐薬品性および薄膜成形性に優れている点からして、主鎖中に芳香環を有し、かつ少なくとも一の繰返し単位が一般式(化1)

【0026】

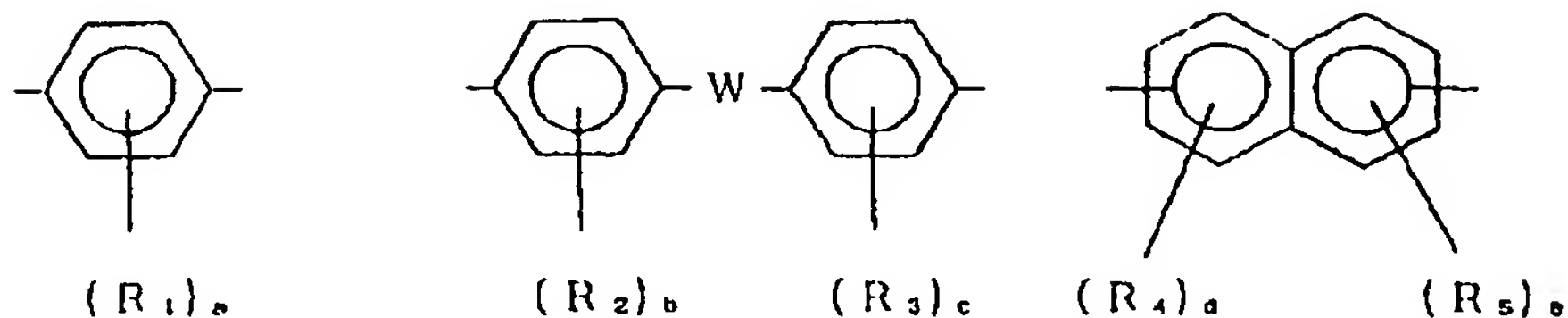
【化1】



12

(ただし、式中の X および Y それぞれは、 $-O-$ または $-S-$ を示し、また互いに同一であっても相違していても良い。

Ar は



ただし、W は単結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、および $\begin{array}{c} R_6 \\ | \\ -C- \\ | \\ R_7 \end{array}$ のいずれかを示す。

$R_1 \sim R_6$ それぞれは、炭素数 1～8 の炭化水素基であり、互いに同一であっても相違していても良い。 a は 0～3 のいずれかを示し、 $b+c$ は 0～7 を示し、 $d+e$ は 0～5 を示す。 R_6 および R_7 それぞれは、水素原子または炭素数 1～6 の炭化水素基を示し、互いに同一であっても相違していても良い。)

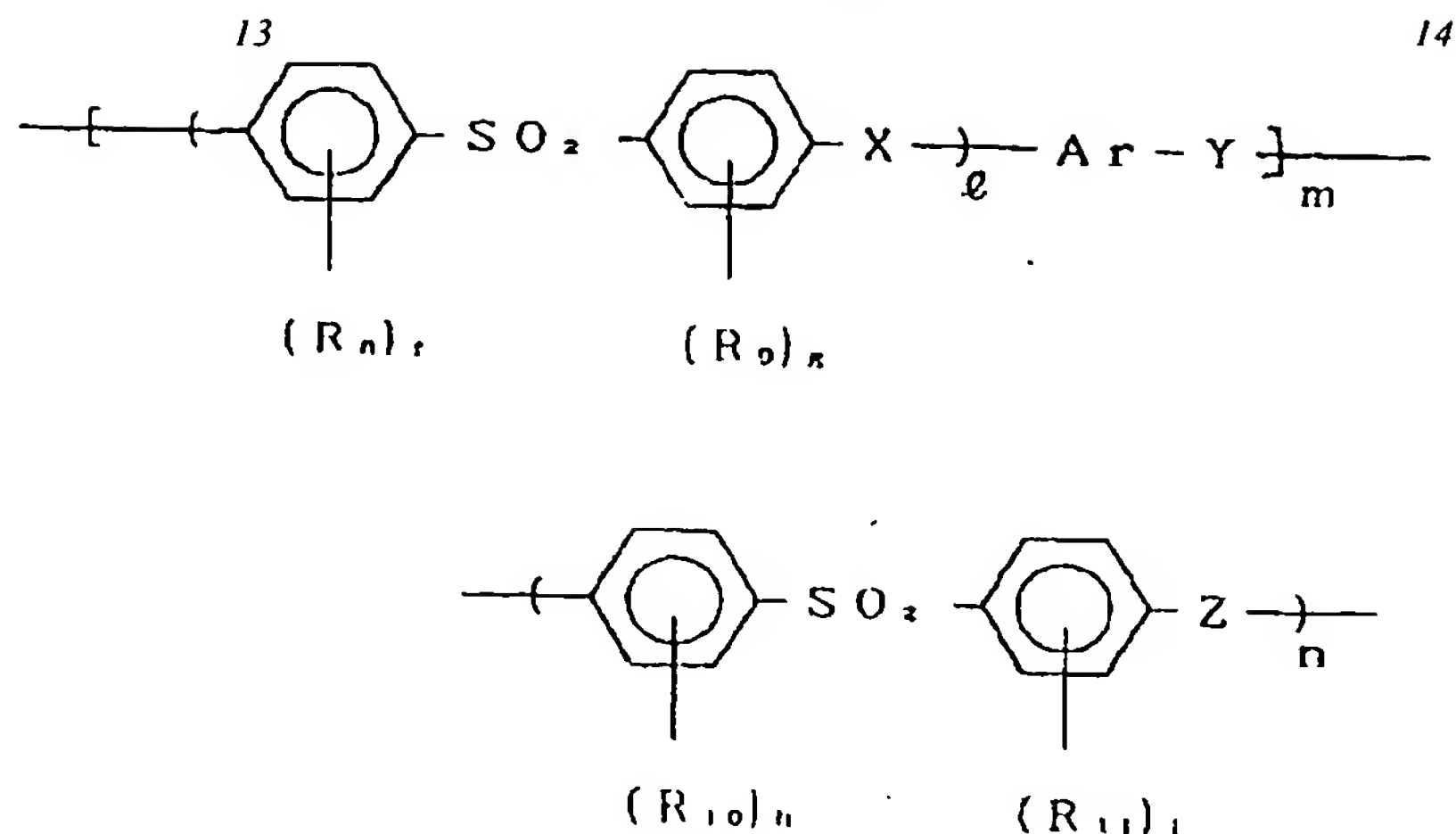
【0027】で示される芳香族系重合体であって、その芳香環中に、1～3級アミノ基および4級アンモニウム塩基よりなる群から選択される少なくとも一種の陰イオン交換基が導入されてなる重合体を挙げることができる。

【0028】この陰イオン交換膜が、イオン交換基が導入されたセグメントとイオン交換基が実質的に導入されていないセグメントとからなる芳香族系ブロック共重合

体であるときには、この発明における複層イオン交換膜の機械的性質が優れ、薄膜化が可能であるのでイオン透過性が高くなるから好ましい。

【0029】前記芳香族系ブロック共重合体としては、主鎖中に芳香環を有し、かつ少なくとも一つの繰り返し単位が一般式(化2)

【0030】
【化2】



(ただし、式中、X、Y、Arそれぞれは前記式(化1)におけるのと同じである。Zは、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、または $-\text{S}-$ を示す。

$R_1 \sim R_n$ それぞれは、炭素数1～8の炭化水素基であり、互いに同一であっても相違していても良い。 m/n は0.1～100を示す。)

【0031】で示される芳香族系ブロック共重合体を挙
げることができる。

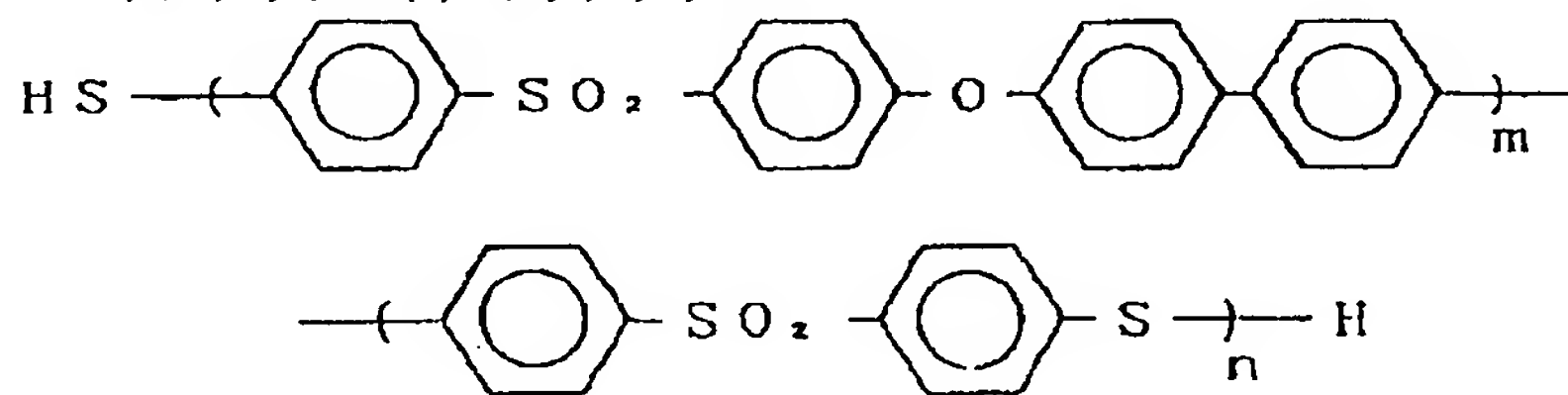
【0032】前記芳香族系ブロック共重合体として、例えば、ポリフェニレンオキシド／ポリエーテルスルホンブロック共重合体、ポリフェニレンスルフィド／ポリエーテルスルホンブロック共重合体、ポリアリールエーテルエーテルスルホン／ポリエーテルスルホンブロック共重合体、ポリアリールエーテルアリレート／ポリアクリ*

*レートブロック共重合体、およびポリアリールエーテルスルホン／ポリチオエーテルスルホンブロック共重合体を挙げることができる。

【0033】前記陰イオン交換膜の中でも好ましいのは、一般式（化3）

【0034】

【化3】



(ただし、 m および n は前記と同様の意味を示す。)

【0035】で示される芳香族系ブロック共重合体であって、その芳香環中に、1～3級アミノ基および第4級アンモニウム塩基よりなる群から選択される少なくとも一種の陰イオン交換基が導入されてなる重合体を挙げることができる。

【0036】このような芳香族系ブロック共重合体を有する陰イオン交換膜は、耐薬品性、イオン選択性、成形加工性および機械的性質に優れ、さらに薄膜化が可能であり、低抵抗であると言う優れた特性を有する。

【0037】芳香環を有する重合体における少なくとも一部の芳香環に、1～3級アミノ基および／または第4級アンモニウム塩基を導入する方法は、本出願人による特開平2-21257号公報および特開平5-228344号公報に記載されている。

【0038】さらに詳述すると、芳香環を有する重合体における、少なくとも一部の芳香環に1〜3級アミノ基および／または4級アンモニウム塩基を導入する方法としては、(a) 芳香族環例えばベンゼン環またはナフタ

レン環にアミノアルキル基を導入し、必要によりハロゲン化アルキルとの反応により 4 級アンモニウム塩に転換する方法、(b) 芳香族環例えばベンゼン環またはナフタレン環の水素をハロアルキル基に置換し、 NH_3 、1～2 級アミンまたは 3 級アミンと反応させる方法、

(c) 芳香族環例えばベンゼン環またはナフタレン環にアルキル基が導入されている場合には、そのアルキル基をハロアルキル基に転換した後に、アミンと反応させる方法等を挙げることができる。

【0039】これら各種の方法の内、反応が容易に進行し、イオン交換容量の調整を容易に行えること、およびハロアルキル基の反応性を利用して架橋を導入することができることという点で、前記(b)方法および(c)のハロアルキル化—アミノ化反応を利用した方法が好ましい。

【0040】ハロアルキル基の導入方法としては、(b)方法であって、クロルメチルメチルエーテル、1, 4-ビス(クロルメトキシ)ブタン、1-クロルメトキシ-4-クロロブタン、ホルマリナー塩化水素、パラホルムアルデヒド—塩化水素等を使用する親電子置換反応性のクロルメチル化反応を利用する方法、ならびに(c)方法であって、塩素や臭素により直接にアルキル基をハロゲン化する方法、N-ブロモスクシンイミドを用いて光の存在下で臭素化する方法、および相間移動触媒の存在下でハロゲン化する方法等を挙げることができる。

【0041】かくしてハロアルキル化例えばクロルメチル化された重合体、すなわちハロアルキル化重合体には、好ましくは以下の方法にて 1～3 級アミノ化または 4 級アンモニウム塩基が導入される。

【0042】(A) ハロアルキル化重合体例えばクロルメチル化重合体を溶媒に溶解し、得られる溶液にアミンを添加してアミノ基を導入する。(B) ハロアルキル化重合体例えばクロルメチル化重合体を溶媒に溶解し、得られる溶液を流延し、膜状に形成した後、 NH_3 または 1～3 級アミンと接触させる。(C) ハロアルキル化重合体例えばクロルメチル化重合体を溶媒に溶解し、ハロアルキル基例えばクロルメチル基の一部例えば 20～80% の 3 級アミンを添加し、陰イオン交換樹脂溶液とし、これを流延し、膜状に形成してから、残余のハロアルキル基例えばクロルメチル基を加熱処理し、ルイス酸と接触させ、あるいは少なくとも 2 個以上のアミノ基を有するアミンと反応させて架橋構造を導入する。

【0043】主鎖に芳香環を有する重合体からなる陰イオン交換膜のイオン交換容量は、通常 0.5～3.5 ミリ当量/g 乾燥樹脂、好ましくは 1.0～3.0 ミリ当量/g 乾燥樹脂、更に好ましくは 1.5～2.5 ミリ当量/g 乾燥樹脂である。また、このイオン交換容量は、この明細書の実施例で採用された陰イオン交換膜の内最小のイオン交換容量から他の実施例で採用された陰イオ

ン交換膜の内最大のイオン交換容量までの範囲を好適なイオン交換容量範囲とすることもできる。また場合によっては、この明細書の実施例で採用された陰イオン交換膜の内最大のイオン交換容量を上限値とし、前記 0.5 ミリ当量/g 乾燥樹脂、1.0 ミリ当量/g 乾燥樹脂または 1.5 ミリ当量/g 乾燥樹脂を下限値とするイオン交換容量の範囲を好ましい範囲とし、あるいは、この明細書の実施例で採用された陰イオン交換膜の内最小のイオン交換容量を下限値とし、前記 3.5 ミリ当量/g 乾燥樹脂、3.0 ミリ当量/g 乾燥樹脂または 2.5 ミリ当量/g 乾燥樹脂を上限値とする範囲を好ましいイオン交換容量の範囲とすることもできる。一般的に言うとイオン交換容量が 0.5 ミリ当量/g 乾燥樹脂より小さいと膜抵抗が急激に上昇し、前述の各イオン交換容量の下限値よりも小さいと、場合によっては膜抵抗が急激に上昇し、また、一般的に言うと 3.5 ミリ当量/g 乾燥樹脂より高いと選択性および機械的強度が急激に低下し、前述の各イオン交換容量の上限値よりも大きいと選択性および機械的強度が急激に低下することがある。

【0044】この陰イオン交換膜の膜厚は、イオン交換容量の値により異なるのであるが、目的とするイオン種選択性と積層一体化された積層イオン交換膜が有する限界電流密度の値から適宜に設定される。ともあれ、この陰イオン交換膜の厚みは、通常 0.05～100 μm であり、好ましくは 0.1～20 μm であり、さらに好ましくは 1～5 μm である。また、このイオン交換体の膜厚は、この明細書の実施例で採用された陰イオン交換膜の内最小の膜厚から他の実施例で採用された陰イオン交換膜の内最大の膜厚までの範囲を好適な膜厚範囲とすることもできる。また場合によっては、この明細書の実施例で採用された陰イオン交換膜の内最大の膜厚を上限値とし、前記 0.05 μm 、0.1 μm 、または 1 μm を下限値とする膜厚の範囲を好ましい範囲とし、あるいは、この明細書の実施例で採用された陰イオン交換膜の内最小の膜厚を下限値とし、前記 100 μm 、20 μm 、または 5 μm を上限値とする範囲を好ましい膜厚の範囲とすることもできる。一般的に言うと、膜厚が 0.05 μm より小さいとピンホールフリーの緻密膜が形成されにくくて選択性が低下し、前述の各膜厚の下限値よりも小さいと、場合によってはピンホールフリーの緻密膜が形成されにくくて選択性が低下し、また一般的に言うと、100 μm より厚いと膜抵抗が高くなって透過性が低下し、前述の各膜厚の上限値よりも大きいと、場合によっては膜抵抗が高くなって透過性が低下するので好ましくない。

【0045】本発明において、陽イオン交換膜と陰イオン交換膜とが、加熱下に加圧することにより一体化され、積層される(以下、この処理を加熱加圧積層処理と称することがある。)

【0046】前記加熱の温度は、通常 50～190℃で

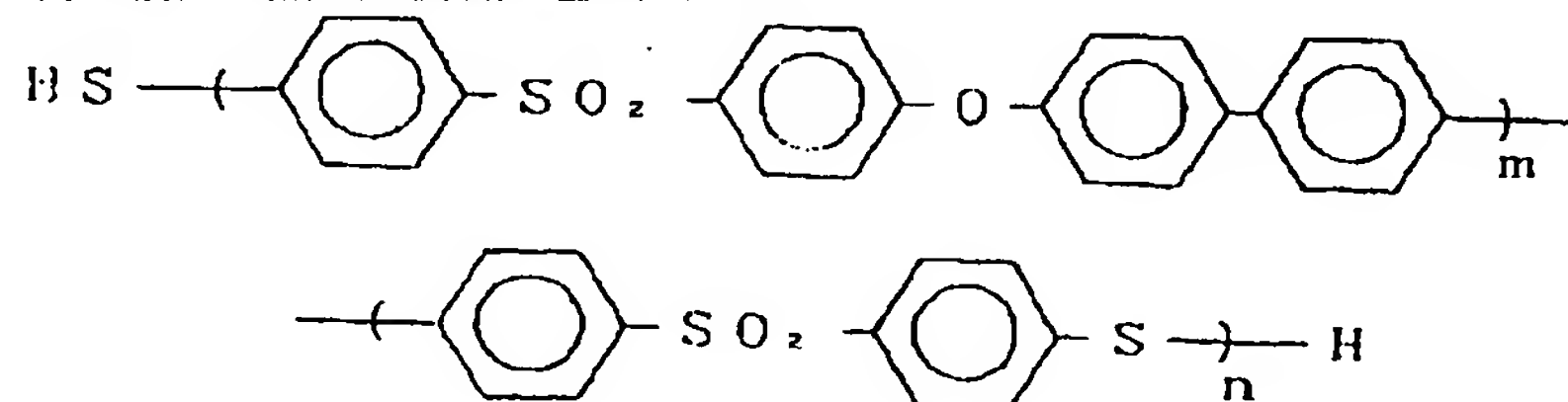
ある。前記温度が50℃未満であると陽イオン交換膜と陰イオン交換膜との界面接着性に劣り、一方前記温度が190℃を超えると膜素材の熱劣化により得られる積層イオン交換膜の強度が著しく低下するので好ましくない。前記温度範囲の中でも90～160℃であると特に接着性に優れるので好ましく、110～160℃であると接着性に優れる上に、温度と処理時間との関係において効率的で作業性にも優れるので特に好ましい。

【0047】前記押圧時の圧力としては、通常1～400kg/cm²である。前記圧力が1kg/cm²未満であると接着性に劣ることがあり、一方400kg/cm²を超えると陽イオン交換膜を構成する重合体の脆性破壊によるクラックが発生し、膜の強度が低下するので好ましくない。前記圧力が5～150kg/cm²であると、安定的な接着力が得られると同時に膜強度の低下もないので好ましく、特に10～100kg/cm²であるとある程度前工程での加工歪みを有する膜であっても全面にわたり良好な積層膜を得ることができるので特に好ましい。

【0048】加熱加圧積層処理の時間は、通常1秒～30分である。1秒未満であると両膜の接着性に劣ることがあるなど接着が不安定になり、30分を超えると効率的でなく実用的な生産性に難点がある。好ましい処理時間は5秒～10分である。この範囲であると十分な接着性を得られると共に効率的である。特に好ましくは、10秒～3分である。

【0049】前記加熱加圧積層処理に用いる装置としては、特に限定はなく、例えば、二枚の平行に対峙する加熱盤からなるプレス装置等を採用することができる。押圧の方向は上下方向でも左右方向でも良い。本発明における加熱加圧積層処理は、例えば、陽イオン交換膜と陰イオン交換膜とを重ね合わせた後、その両面から前記プレス装置の加熱盤によって押圧することにより行なうことができる。

【0050】本発明においては、上記加熱加圧積層処理の前に以下の処理を行なうことが特に重要である。すなわち、陽イオン交換樹脂および陰イオン交換樹脂の両方、またはいずれか一方を前記加熱加圧積層処理に先立 *



【0058】（ただし、m/nは1/1である。この芳香族ポリスルホンーポリチオエーテルスルホン共重合体の固有粘度は0.50である。）

得られた共重合体75gを1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン1, 020mlに溶解し、クロルメチルメチル

*ち、水もしくは親水性液体またはそれらの蒸気で膨潤させる。

【0051】最も簡単に膨潤させる方法は、水に所定時間浸漬することである。この膨潤処理を行なってから、前記加熱加圧積層処理を行なうまでの時間は、膜の平衡膨潤度が10%以上に維持されている限りにおいて特に制限はない。浸漬する水もしくは親水性液体または蒸気の温度および時間は、前記平衡膨潤度が所定の範囲になるように適宜に決定される。

10 【0052】前記加熱加圧積層処理時における前記平衡膨潤度は通常10%以上であり、15%以上であるのが好ましく、特に20%以上であるのが好ましい。前記平衡膨潤度が10%未満であると膨潤した効果が期待できず、両膜の接着性に劣ることがある。

【0053】なお、ここで、平行膨潤度は、水もしくは親水性液体またはそれらの蒸気で膨潤させたときの膜の重量をW₁、この膜を50℃で2時間真空乾燥させたときの重量をW₀とすると、次の式にて表示することができる。

20 【0054】

$$\text{平衡膨潤度} = \{ (W_1 - W_2) / W_0 \} \times 100 (\%)$$

【0055】

【実施例】以下、この発明を実施例により詳述するが、この発明は以下の実施例により何ら限定されるものではない。

【0056】（実施例1）特開昭61-168629号公報に記載された合成法と同様にして、4, 4'-ジフェノール0.36モルとジクロロジフェニルスルホン0.396モルとを反応させ、芳香族ポリスルホンのユニットからなるm=10のプリカーサー0.36モルを合成し、次いで前記プリカーサー0.36モルとジクロロジフェニルスルホン0.324モルと硫化ナトリウム0.378モルとを反応させ、次式で示される芳香族ポリスルホンーポリチオエーテルスルホン共重合体220gを得た。

【0057】

【化4】

エーテル400gおよび無水塩化スズ4.5gを更に添加して、110℃に加熱して4時間かけてクロルメチル化反応を行った。反応終了後、メチルアルコール5, 000mlを用いて反応生成物を沈殿させ、これを洗浄し、クロルメチル化共重合体85gを得た。

【0059】得られたクロルメチル化共重合体50gをN,N-ジメチルホルムアミド300mlに溶解して15重量%溶液を調製した。冷却下に攪拌しながら-10℃で1NトリメチルアミンのN,N-ジメチルホルムアミド溶液115mlをゆっくりと滴下し、その後所定量の2-メトキシエタノールを添加し、イオン交換容量が2.0ミリ当量/g乾燥樹脂である4級アミノ化ポリマーを溶解したN,N-ジメチルホルムアミド溶液A520mlを得た（以下、この溶液をアミノ化ポリマー溶液Aと称する。）。

【0060】次いで、得られたアミノ化ポリマー溶液A500mlを、ポリエステルフィルム上にグラビアコーティング装置でコーティングすることにより、厚さ1.5μmの陰イオン交換膜Bを得た。

【0061】一方、14.8重量%のジビニルベンゼンと16.9重量%のブチルアクリレートと53.0重量%のスチレンモノマーと5.1重量%のニトリルゴムと8.5重量%の可塑剤としてのジオクチルフタレートと重合開始剤としてベンゾイルパーオキシド1.7重量%とを含有するモノマー溶液90mlを塩化ビニル製の1m角の織布に含浸させた。次いで、含浸された織布を上下ポリエステルフィルムで挟み、60℃で1.5時間、更に70℃に昇温してその温度で5時間加熱することによりモノマーの重合を行った。ジビニルベンゼン-スチレン共重合体を含浸保持する織布が得られた。この織布を濃硫酸10mlで処理することにより、織布に含浸保持されたジビニルベンゼン-スチレン共重合体をスルホン化した。その結果、膜厚120μmであり、イオン交換容量が2.0ミリ当量/g乾燥樹脂であるところの、織布で補強されたジビニルベンゼン-スチレン共重合体からなる陽イオン交換膜Cが得られた。

【0062】この陽イオン交換膜Cを30cm角に切断した。得られた30cm角の陽イオン交換膜Cを20℃のイオン交換水に10分間浸漬した後、陰イオン交換膜Bとすばやく重ねた。なお、陽イオン交換膜Cを20℃のイオン交換水に10分間浸漬した後のその陽イオン交換膜Cの膨潤度は25%であった。

【0063】重ね合わせてなる積層膜の両側に40cm×40cmのポリエステルフィルム、さらにその両側に40cm×40cmで厚さ1mmの厚紙を置いて、前記積層膜をポリエステルフィルムで挟み、更にその外側を厚紙で挟んでなる積層状態とした。このような積層状態にある積層物を、2枚の平行な加熱盤からなるプレス装置を用いて、プレス盤面温度120℃、陽イオン交換膜の投影面積(900cm²)換算で40kg/cm²の圧力で、2分間プレスした。その後、20℃の水中に5分間浸漬し、陰イオン交換膜側のポリエステルフィルムを水中で剥離し、最終的な積層イオン交換膜Dを得た。得られた積層イオン交換膜Dにおける陽イオン交換膜Cと陰イオン交換膜Bとの接着性は良好であり、作業上全

く問題なかった。

【0064】31.5重量%のジビニルベンゼンと40.5重量%の4-ビニルピリジンと18.0重量%のスチレンと7.2重量%のニトリルゴムと2.8重量%の重合開始剤としてのベンゾイルパーオキシドとを含有するモノマー溶液90mlを1m角の塩化ビニル製の織布に含浸させた。次いで、含浸された織布を上下ポリエステルで挟み、60℃で1.5時間、更に70℃に昇温してその温度で5時間加熱することによりモノマーの重合を行い、ジビニルベンゼン-スチレン-4-ビニルピリジン共重合体を含浸保持するところの、膜厚が120μmのイオン交換膜Eが得られた。通常の陰イオン交換膜の陰イオン交換基は4級アンモニウム塩基であり強塩基であるのに対して、この膜の陰イオン交換基はピリジニウム基で弱塩基であるから、膜抵抗は高くなるがプロトン透過性は低いものであった。

【0065】8枚の陰イオン交換膜Eと9枚の前記積層イオン交換膜Dとを交互に配列し、陰イオン交換膜Eと積層イオン交換膜Dとの間に有効面積0.018m²のスペーサーネットを介装して、これらを電気透析層に組み込んだ。次いで、積層イオン交換膜Dにおける陰イオン交換膜Eを有する面側には、40g/リットルの硝酸、100g/リットルの硫酸および20g/リットルのアルミニウムを含有する酸廃液を、前記積層イオン交換膜Dにおける陽イオン交換膜を有する面側には水を流し、温度40℃、電圧2Vの条件で電気透析を行ない、一価（プロトン）と三価（アルミニウム）との選択透過性を測定した。前記積層膜のアルミニウムの輸率は0.1%以下であり、限界電流密度は、1.5kA/m²であった。30日間この電気透析を続けたところ前記輸率および限界電流密度の値はほぼ一定であった。また30日後の前記積層イオン交換膜の状態を調べたところ、接着の状態、すなわち積層状態に何ら異常はなかった。

【0066】（実施例2）前記実施例1における陽イオン交換膜Cを20℃の水に10分間浸漬する代わりに、100℃の水蒸気に10秒接触させ、平衡膨潤度を20%にした外は、前記実施例1と同様にして積層イオン交換膜D₁を得た。この積層イオン交換膜D₁における陽イオン交換膜C₁と陰イオン交換膜Bとの接着性は良好であり、作業上全く問題がなかった。

【0067】（実施例3）前記実施例1における陽イオン交換膜Cを20℃の水に10分間浸漬する代わりに、20℃のエタノールに10分間浸漬させ、平衡膨潤度を27%にした外は、前記実施例1と同様にして積層イオン交換膜D₂を得た。この積層イオン交換膜D₂における陽イオン交換膜C₂と陰イオン交換膜Bとの接着性は良好であり、作業上全く問題がなかった。

【0068】（比較例1）実施例1における20℃のイ

オン交換水に 10 分間浸漬する前の陽イオン交換膜 C を温度 20℃ および相対湿度 60% の環境下に一昼夜保持した後、水に浸漬する等の膨潤処理を行わずに積層した外は、実施例 1 と同様にして、積層イオン交換膜 D₁ を得た。この積層イオン交換膜 D₁ における陽イオン交換膜 C₁ と陰イオン交換膜 B との接着性は実施例 1 における積層イオン交換膜 D に比較して著しく劣り、面積にして 80% 以上の部分で剥離が生じていた。この積層イオン交換膜 D₁ を用いて、実施例 1 と同様に、電気透析槽で 30 日間運転した後、解体したところ陽イオン交換膜 C₁ と陰イオン交換膜 B との間の多くの部分に剥離が生じていた。

【0069】（比較例 2）実施例 1 における 20℃ のイオン交換水に 10 分間浸漬する前の陽イオン交換膜 C を温度 20℃ および真空度 740 mmHg の条件下で真空乾燥機により一昼夜乾燥した。一昼夜かけて乾燥した後、膨潤処理を行わない外は実施例 1 と同様にして、積層イオン交換膜 D₂ を得た。この積層イオン交換膜 D₂ における陽イオン交換膜 C₂ と陰イオン交換体薄膜 B との接着性は前記実施例 1 または前記比較例 1 における積層イオン交換膜 D₁ に比較して著しく劣っており、接着されている部分がほとんど認められなかった。

【0070】

【発明の効果】本発明によると、別個に調製した陽イオン交換樹脂と陰イオン交換樹脂とを積層するに際し、接

着性に優れたイオン交換膜の積層方法を提供することができる。また、簡単な操作によって陽イオン交換樹脂と陰イオン交換樹脂とを積層することができ、選択透過性および耐久性に優れた積層イオン交換膜を得ることができる。イオン交換膜の積層方法を提供することができる。

【0071】本発明のイオン交換膜の積層方法によって、別個に諸種のイオン交換容量を有する陽イオン交換膜および陰イオン交換膜を予め調製しておき、必要に応じて適宜に陽イオン交換膜と陰イオン交換膜とを選択し、それらを組み合わせて積層することによりその用途に最適な同符号イオン選択透過膜を迅速かつ簡単に調製することができる。

【0072】また、種類の異なる陽イオン交換膜および陰イオン交換膜を予め調製しておき、必要に応じて適宜に陽イオン交換膜と陰イオン交換膜とを選択し、それらを組み合わせて積層することにより、さらに幅広い用途に対応し得る積層イオン交換膜を迅速に得ることができる。

【0073】本発明において、前記加熱押圧処理前に親水性液体等による膨潤処理を行なうことによって、陽イオン交換膜と陰イオン交換膜との接着性が向上する理由は明らかではない。しかしながら、イオン交換性ポリマーの分子運動性が水の存在下で活性化することにより接着性が向上するものと推定される。

フロントページの続き

(72)発明者 三宅 晴久
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地
旭硝子株式会社中央研究所内